

09/7633

PCT/JP 99/04396

13.08.99

JP99/4396

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 01 OCT 1999

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1998年 8月21日

出願番号

Application Number:

平成10年特許願第235112号

出願人

Applicant(s):

有限会社環境デバイス研究所

BEST AVAILABLE COPY

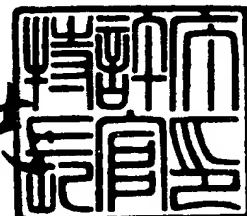
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年 9月 2日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

山佐建



出証番号 出証特平11-3061766

【書類名】 特許願

【整理番号】 98561H

【提出日】 平成10年 8月21日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明の名称】 可視光型光触媒及びその製造方法

【請求項の数】 23

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市青葉区梅が丘 12-37

 【氏名】 杉原 慎一

【特許出願人】

 【識別番号】 597023905

 【氏名又は名称】 有限会社環境デバイス研究所

【代理人】

 【識別番号】 100092635

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 塩澤 寿夫

【選任した代理人】

 【識別番号】 100096219

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 今村 正純

【選任した代理人】

 【識別番号】 100095843

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 釜田 淳爾

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 007663

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9704363

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 可視光型光触媒及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アナターゼ型二酸化チタンであって安定した酸素欠陥を有することを特徴とする可視光照射下で活性を有する触媒。

【請求項2】 X線光電子分光法により得られるチタンの2p電子に帰属されるピークの面積に対する、チタンと結合している酸素の1s電子に帰属されるピークの面積の比(O1s/Ti2p)が1.99以下である請求項1に記載の触媒。

【請求項3】 面積比(O1s/Ti2p)が1.5~1.95の範囲である請求項2に記載の触媒。

【請求項4】 面積比(O1s/Ti2p)が1週間以上実質的に一定している請求項2または3に記載の触媒。

【請求項5】 可視光照射下での活性が、酸化活性または還元活性である請求項1~4のいずれか1項に記載の触媒。

【請求項6】 可視光照射下での活性が、無機物又は有機物の分解活性であるか、殺菌活性である請求項1~5のいずれか1項に記載の触媒。

【請求項7】 粒子状、薄膜状または板状である請求項1~6のいずれか1項に記載の触媒。

【請求項8】 請求項1~7のいずれか1項に記載の触媒を基材表面に設けたことを特徴とする物品。

【請求項9】 基材が建築物の外壁面、屋根外面屋上面、窓ガラス外面若しくは窓ガラス内面、部屋の壁面、床面若しくは天井面、ブラインド、カーテン、道路の防護壁、トンネルの内壁、照明灯の外面若しくは反射面、車両の内装面、ミラー面、窓ガラス外面若しくは窓ガラス内面である請求項8に記載の物品。

【請求項10】 酸化物半導体を水素プラズマ処理する方法であって、処理系内への大気の実質的にない状態で上記処理を行うことを特徴とする可視光型光触媒の製造方法。

【請求項11】 酸化物半導体が酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化チタン-

酸化ジルコニウム複合酸化物または酸化珪素-酸化チタン複合酸化物である請求項 10 に記載の製造方法。

【請求項 12】 酸化物半導体がアナターゼ型二酸化チタンである請求項 10 に記載の製造方法。

【請求項 13】 処理系内への大気への侵入が実質的にない状態が、密閉された系の真空度が 1 トール変化するのに少なくとも 10 分を要する状態である請求項 10～12 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 14】 水素プラズマが、さらにメタン及び／又はアルゴンを含む請求項 10～13 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 15】 請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の触媒または請求項 8 または 9 に記載の物品に、可視光を含む光照射下で、被分解物を含む媒体を接触させて、前記被分解物を分解させる、物質の光分解方法。

【請求項 16】 被分解物が、無機化合物、有機化合物及び微生物菌体からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の物質である請求項 15 に記載の方法。

【請求項 17】 媒体が水又は空気である請求項 15 または 16 に記載の方法。

【請求項 18】 可視光を含む光が太陽光線または人工光線である請求項 15～17 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 19】 人工光線が蛍光灯、白熱灯及び／又はハロゲンランプからの光線である請求項 15～18 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 20】 請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の触媒を基材表面に設けた光触媒ユニットと、前記光触媒に可視光を含む光を照射するための光源とからなる、光分解装置。

【請求項 21】 可視光を含む光を照射するための光源が、蛍光灯、白熱灯及び／又はハロゲンランプである請求項 20 に記載の装置。

【請求項 22】 請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の触媒からなる材料を用いる太陽電池用電極。

【請求項 23】 請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の触媒からなる材料を用いる水の光分解用電極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】

本発明は、可視光活性を有する光触媒、この光触媒の製造方法、この触媒を用いた可視光線を含む光を用いる光分解方法及びこの光触媒を用いた装置に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

光触媒を用いて脱臭や殺菌を行うことは種々検討され、実用化されているものもある。例えば、WO94/11092号には室内照明下における光触媒による空気処理方法が開示されている。また特開平7-102678号には、光触媒を用いた院内感染の防止方法が開示されている。いずれの場合も、二酸化チタン等の酸化物半導体を光触媒として用いるものであり、励起光として400nm以下の紫外線が必要である。

【0003】

ところが、励起光源となる太陽光や人工光には、紫外線以外に可視光線も含まれている。しかし、上記二酸化チタン等の酸化物半導体からなる光触媒では、可視光線は利用されておらず、エネルギー変換効率という観点からは、非常に非効率的であった。

二酸化チタンにクロム等の金属イオンをイオン注入法により注入することにより可視光領域でも光触媒活性が得られることは知られているが、方法が大がかりであり、実用化にはほど遠い。

【0004】

ところで、二酸化チタンにプラズマCVD法によりTiCコーティングをすることで、紫外線による触媒活性を向上させることができることが報告されている(特開平9-87857号公報)。しかし、TiCコーティングによって可視光線による光触媒活性が得られるとは記載されていない。

【0005】

そこで本発明の第1の目的は、可視光線も利用可能な新たな光触媒を提供することにある。

さらに本発明の第2の目的は、上記新たな光触媒の製造方法を提供することにある。

さらに本発明の第3の目的は、上記新たな光触媒を利用して有機物や細菌を含む種々の物質を光分解して除去する方法を提供することにある。

さらに本発明の第4の目的は、上記新たな光触媒を用いた装置を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明は、アナターゼ型二酸化チタンであって安定した酸素欠陥を有することを特徴とする可視光照射下で活性を有する触媒に関する。

【0007】

さらに本発明は、酸化物半導体を水素プラズマ処理する方法であって、処理系内への大気の侵入が実質的にない状態で上記処理を行うことを特徴とする可視光型光触媒の製造方法に関する。特に、上記酸化物半導体はアナターゼ型二酸化チタンであることができる。

【0008】

また、本発明は、上記本発明の触媒を基材表面に設けたことを特徴とする物品に関する。

さらに本発明は、上記本発明の触媒または上記本発明の物品に、可視光を含む光照射下で、被分解物を含有する媒体を接触させて、前記被分解物を分解させる、物質の光分解方法に関する。

【0009】

さらに本発明は、上記本発明の触媒を基材表面に設けた光触媒ユニットと、前記光触媒に可視光を含む光を照射するための光源とからなる光分解装置に関する。

加えて、本発明は、太陽電池用電極及び水の光分解用電極に関する。

【0010】

【発明の実施の形態】

以下本発明についてさらに説明する。

本発明の触媒は、アナターゼ型二酸化チタンであって安定した酸素欠陥を有することを特徴とする。さらに本発明の触媒は、可視光照射下で活性を有する触媒である。本発明の触媒であるアナターゼ型二酸化チタンの酸素欠陥の程度は、X線光電子分光法により得られるチタンの2p電子に帰属されるピークの面積に対する、チタンと結合している酸素の1s電子に帰属されるピークの面積の比($O 1s / Ti 2p$)により特定でき、例えば1.99以下である。より好ましい面積比($O 1s / Ti 2p$)は、1.5~1.95の範囲である。また、本発明のアナターゼ型二酸化チタンの酸素欠陥の安定性は、本発明の触媒を大気中に放置しても、例えば、上記面積比($O 1s / Ti 2p$)が1週間以上実質的に一定していることを意味する。二酸化チタンを水素ガスにより還元すると、酸素欠陥が生じることは知られているが、水素ガス還元により得られる酸素欠損は極めて不安定で、空気中では、短時間に消失する。一方、本発明の触媒が有する酸素欠陥は極めて安定であり、実験結果によれば、短期中に放置しても少なくとも半年は安定である。また、本発明の触媒を光触媒反応に使用しても、上記酸素欠陥が短期間に消失することはなく、触媒として安定的に使用することができる。

【0011】

二酸化チタンのバンドギャップは、アナターゼ型が3.2 eV、ルチル型が3.0 eVであり、いずれも紫外線によってのみ活性化されるが、本発明の触媒は、二酸化チタンの持つ紫外線下における光活性に加えて可視光のみによっても光活性化される。本発明の触媒の可視光による光活性化の程度は、酸素欠陥量等により変化するが、例えば、400 nm以上の光をカットしたブラックライト光照射下における活性を100とした場合、420 nm以下の光をカットしたハロゲンランプ光照射下における活性は、少なくとも5はあり、通常20以上である。さらに、本発明の触媒の可視光照射下での活性は、アナターゼ型二酸化チタンが本来有する酸化活性または還元活性である。さらに本発明の触媒の可視光照射下での活性は、無機物又は有機物の分解活性であるか、殺菌活性である。

【0012】

さらに、本発明の触媒の形状には、制限はなく、例えば、粒子状、薄膜状または板状であることができる。但し、これらに限定されない。また、粒子状二酸化

チタン（触媒）は、活性を高める目的で、微細化したものであっても、また、ハンドリングを容易にする目的で造粒したものであってもよい。また、薄膜状または板状の二酸化チタン（触媒）の表面は、活性を高める目的で粗面化したものであってもよい。また、上記二酸化チタンは、本発明の可視光活性を妨げない程度の他の成分を添加したものであってもよい。

【0013】

本発明の触媒は、例えば、酸化物半導体を水素プラズマ処理する方法であって、処理系内への大気の侵入が実質的にない状態で上記処理を行うことを特徴とする可視光型光触媒の製造方法より得ることができる。上記酸化物半導体は、例えば、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化チタン－酸化ジルコニウム複合酸化物または酸化珪素－酸化チタン複合酸化物であることができる、酸化物半導体がアナターゼ型二酸化チタンである場合、前記本発明の触媒の製造方法となる。また、原料として使用するアナターゼ型二酸化チタンは、湿式法、例えば、硫酸法で製造した二酸化チタン及び乾式法で製造した二酸化チタンであることができる。

【0014】

水素プラズマ処理は、電磁波、例えば、マイクロ波やラジオ波を照射した減圧状態においた酸化物半導体に、水素ガスを導入することで水素プラズマを発生させ、このプラズマに酸化物半導体を所定時間暴露することで行うことができる。上記減圧状態は、例えば10トール以下であることができ、2トール以下であることもできる。電磁波の出力は、処理する酸化物半導体の量やプラズマの発生状態を考慮して適宜決定できる。水素ガスの導入量は、減圧状態やプラズマの発生状態を考慮して適宜決定できる。また、酸化物半導体の水素プラズマへの暴露時間は、酸化物半導体に導入される酸素欠陥量を考慮して適宜決定する。

【0015】

本発明の製造方法は、プラズマ処理系内への大気の侵入が実質的にない状態で行うことを特徴とし、プラズマ処理系内への大気の侵入が実質的にない状態とは、密閉された系の真空度が1トール変化するのに少なくとも10分を要する状態を意味する。大気の侵入が少ない程、酸化物半導体への酸素欠陥の導入は容易になる。

【0016】

また、上記水素プラズマは、所望により、水素以外のガスを含むこともでき、そのようなガスとしては、例えば、メタンやアルゴンを挙げることができる。但し、これらのガスは、酸化物半導体への酸素欠陥の導入に必須ではない。

【0017】

本発明は、上記本発明の触媒を基材表面に設けたことを特徴とする物品に関する。基材としては、例えば、建築物の外壁面、屋根外面屋上面、窓ガラス外面若しくは窓ガラス内面、部屋の壁面、床面若しくは天井面、ブラインド、カーテン、道路の防護壁、トンネルの内壁、照明灯の外面若しくは反射面、車両の内装面、ミラー面、窓ガラス外面若しくは窓ガラス内面であることができる。基材への触媒の付設は、例えば、本発明の触媒粒子を含む塗料をコーティングあるいはスプレーすることにより行うことができる。また、二酸化チタン等の酸化物半導体層を表面に有する基材を上記本発明の製造方法により水素プラズマ処理することで、酸化物半導体層表面を本発明の触媒とすることで、本発明の物品を得ることもできる。

【0018】

さらに本発明の物質の光分解方法は、上記本発明の触媒または本発明の物品に、可視光を含む光照射下で、被分解物を含有する媒体を接触させて、前記被分解物を分解させることを特徴とする。

被分解物は、無機化合物、有機化合物及び微生物菌体からなる群から選ばれる少なくとも1種の物質であることができる。また、媒体は、例えば、水や空気であることができる。より具体的には、悪臭や有害物質（例えば、窒素酸化物やホルマリン）等を含有する空気、有機物（例えば、原油や石油製品を含む污水や海水）等である。さらに、可視光を含む光は、太陽光線または人工光線であることができる。人工光線源は、可視光を含む光を供給できるものであればよく、例えば、蛍光灯、白熱灯、ハロゲンランプからの光線であることができる。

【0019】

さらに本発明の光分解装置は、上記本発明の触媒を基材表面に設けた光触媒ユニットと、前記光触媒に可視光を含む光を照射するための光源とからなる。、光

分解装置。光触媒ユニットは、例えば、空気清浄機用のフィルターであることができる。また、可視光を含む光を照射するための光源は、例えば、蛍光灯、白熱灯またはハロゲンランプであることができる。

【0020】

本発明の方法または装置を用いることで、少なくとも可視光線を含む光を照射した本発明の光触媒または光触媒ユニット（物品）に被分解物を含む空気を接触させることで、空気が悪臭の原因物質を含む空気である場合、触媒との接触により空気中に含まれる悪臭の原因物質を分解し、悪臭を低減または除去することができる。また、空気が細菌を含む空気である場合、触媒との接触により空気中に含まれる細菌の少なくとも一部を死滅させることができる。空気が悪臭及び細菌を含む場合には、上記作用が並行して得られることは勿論である。

【0021】

本発明の方法または装置を用いることで、少なくとも可視光線を含む光を照射した本発明の光触媒または光触媒ユニット（物品）に被分解物を含む水を接触させることで、水が有機物を含有する場合、触媒との接触により、水中の有機物を分解することができる。水が細菌を含有する場合、触媒との接触により、水中の細菌を死滅させることができる。水が有機物及び細菌を含む場合には、上記作用が並行して得られることは勿論である。

【0022】

さらに本発明の太陽電池用電極及び水の光分解用電極は、アナターゼ型二酸化チタンであって安定した酸素欠陥を有する材料からなるものであり、材料の内容や製造方法は上記のとおりである。また、太陽電池用電極として用いる場合、本電極の特性を考慮しつつ、公知のシステムを用いて、太陽電池を構築することができる。また、水の光分解用電極として使用する場合は、公知の方法、装置を用いて水の光分解を行うことができる。

【0023】

【実施例】

以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

実施例 1

アナターゼ型チタニア粉末（60メッシュ以下）10gを200mlの石英製反応管に收容した。この石英製反応管をプラズマ発生装置に接続し、系内を真空ポンプで排気した後、400Wの電磁波（2.45GHz）を反応管内のチタニア粉末に照射し、テスラーコイルによってプラズマを発生させた。そして、 H_2 ガス（流量を30ml/分）を系内の圧力が約1トールとなるように導入した。反応管内のチタニア粉末を攪拌しながら30分間処理した。

なお、プラズマ処理系は、ガスを導入せず、かつポンプでの排気も断絶した状態で真空度が1トール上昇するのに40分を要した。

得られたチタニア粉末をX線光電子分光法により、チタンの2p電子に帰属されるピーク（458.8eV（Ti 2p 3/2）及び464.6eV（Ti 2p 1/2）の面積とチタンと結合している酸素の1s電子に帰属されるピーク（531.7eV（O 1s）の面積とを求めた。得られた面積比（O 1s / Ti 2p）は、1.91であった。

また、この試料を1週間大気中に放置した後に上記と同様に測定した面積比（O 1s / Ti 2p）も、1.91であった。さらに、この試料の1カ月後の面積比（O 1s / Ti 2p）にも変化はなかった。

【0024】

試験例（アセトアルデヒドの可視光による分解試験）

実施例1で作製した試料をガラス製ベルジャー型反応装置（1.9リットル）内に設置した。光源にはハロゲンランプ（東芝ライテックJDR110V 75WN/S-EK）を用い、かつ420nm以下の紫外線をカットするガラスフィルターを用いた（中心光度：10万ルクス）。

【0025】

系内を十分に排気した後、アセトアルデヒドを反応器内に注入して、所定濃度（1000ppm）の反応ガスとした。アセトアルデヒドが吸着平衡に達した後、光照射を開始した。反応ガスは、ガスクロマトグラフィー（FID）で分析した。

光照射120分後のアセトアルデヒド濃度減少量を以下の表に示す。比較のため、プラズマ処理しない試料についても同様の試験を行い結果を比較例1として表1に示す。

【0026】

【表1】

	ハロゲンランプ (420nm以下カット)
実施例1	400ppm
比較例1	0ppm

【0027】

上記結果から、本発明の光触媒は、可視光によってアセトアルデヒドに対する高い光分解特性を有することが分かる。また、比較例1の材料は、アセトアルデヒドに対する高い吸着能を有するが、可視光による光分解特性は有さなかった。

【0028】

【発明の効果】

本発明によれば、可視光活性を有する光触媒を提供することができ、この触媒を用いることで、アセトアルデヒド等の物質を光分解することができる。

さらに本発明の材料は、可視光活性を利用した種々の分野での応用が可能である。

【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 可視光線も利用可能な新たな光触媒及びこの光触媒を利用して有機物や細菌を含む種々の物質を光分解して除去する方法の提供。

【解決手段】 アナターゼ型二酸化チタンであって安定した酸素欠陥を有する可視光照射下で活性を有する触媒。酸化物半導体を水素プラズマ処理する方法であって、処理系内への大気の侵入が実質的にない状態で上記処理を行う可視光型光触媒の製造方法。上記の触媒を基材表面に設けた物品。少なくとも可視光線を含む光を照射した上記の触媒に被分解物を接触させる物質の分解方法。

【選択図】

【書類名】 職権訂正データ
 【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】
 【識別番号】 597023905
 【住所又は居所】 埼玉県入間市小谷田 3 丁目 7 番 4 号
 【氏名又は名称】 有限会社環境デバイス研究所
 【代理人】 申請人
 【識別番号】 100092635
 【住所又は居所】 東京都中央区京橋一丁目 5 番 5 号 KRFビル 5 階
 塩澤・今村特許事務所
 【氏名又は名称】 塩澤 寿夫
 【選任した代理人】
 【識別番号】 100096219
 【住所又は居所】 東京都中央区京橋一丁目 5 番 5 号 KRFビル 5 階
 塩澤・今村特許事務所
 【氏名又は名称】 今村 正純
 【選任した代理人】
 【識別番号】 100095843
 【住所又は居所】 東京都中央区京橋一丁目 5 番 5 号 KRFビル 5 階
 塩澤・今村特許事務所
 【氏名又は名称】 釜田 淳爾

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[597023905]

1. 変更年月日 1997年 2月20日

[変更理由] 新規登録

住 所 埼玉県入間市小谷田3丁目7番4号

氏 名 有限会社環境デバイス研究所

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)